

**Процес три-риформінгу метану - це комбінація вуглекислотного риформінгу, парового риформінгу та парціального окислення метану в реакторі для виробництва синтез-газу**

**Ключові слова:** три-риформінг метану, синтез-газ, математична модель, каталіз, автотермічний процес

**Процесс три-риформинга метана - это комбинация углекислотного риформинга, парового риформинга и парциального окисления метана в реакторе для производства синтез-газа**

**Ключевые слова:** три-риформинг метана, синтез-газ, математическая модель, катализ, автотермический процесс

**The methane three-reforming process is a combination of carbon dioxide reforming, steam reforming and partial oxidation of methane in a reactor for synthesis gas production**

**Keywords:** methane three-reforming, synthesis gas, mathematical model, catalysis, autothermal process

УДК 544.4

# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ АВТОТЕРМІЧНОГО ПРОЦЕСУ ТРИ-РИФОРМІНГУ МЕТАНУ

**А.А. Ткаченко\***

Контактний тел.: 093-774-85-98

E-mail: mojijj@yandex.ru

**Ю.О. Безносик**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: 050-357-61-39

E-mail: yu\_beznosyk@ukr.net

\*Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

## 1. Вступ

Існуючі на сьогоднішній день три методи окисної конверсії метану: парціальне окислення (ПОМ), вуглекислотний риформінг (ВКМ) та паровий риформінг метану і природного газу (ПРМ) є енергоємними в процесі підтримки реакції, співвідношення  $H_2/CO$  далеко від необхідного для синтезу та мають ще ряд недоліків. Так, наприклад, паровий риформінг, який застосовується в газовій промисловості, дає високе відношення  $H_2/CO$  ( $\leq 3$ ), яке непридатне для синтезу Фішера-Тропша і для синтезу метанолу.

Запропонований процес три-риформінгу метану (ТРМ) дозволяє уникнути або знизити вплив цих недоліків. Так, процес  $CO_2$  риформінгу та парова конверсія метану не дозволяє отримати співвідношення  $H_2/CO$  потрібне для основних синтезів (виробництво метанолу та синтез Фішера-Тропша), або потребує подальшої обробки синтез-газу на відміну від ТРМ. Процес ТРМ на підставі показників меншої кількості затрачуваної енергії і меншої кількості чистого  $CO_2$  є найкращим процесом для отримання синтез-газу зі співвідношенням  $H_2/CO$  1,5 – 2. Поєднання ПОМ, ПРМ та ВКМ дає можливість вирішити проблему утворення вуглецю, яка є характерною для вуглекислотного риформінгу.

Процес три-риформінгу метану є багатокомпонентним цільовим процесом отримання водню та монооксиду вуглецю, що поєднує екзо- та ендотермічні процеси. Оскільки варіативність умов перебігу забезпечує різноманітний склад газової суміші то актуальною є проблема моделювання (розрахунку) рівноважного складу газової суміші. Також є дуже важливим питання розрахунку умов процесу (склад газової суміші

та температура), які б забезпечували перебіг процесу наближеного до автотермічного. На даний момент не існує жодної моделі процесу три-риформінгу метану на структурованих блочних каталізаторах.

В даній роботі було досліджено структуровані блочні каталізатори шляхом проведення експериментальних досліджень. В результаті чого було підібрано оптимальний каталізатор за експериментальними результатами конверсії метану, для процесу три-риформінгу. Запропонована математична модель реалізована в комп'ютерно-інтегрованому середовищі, вона описує алгоритм розрахунку рівноважного складу компонентів в процесі в умовах близьких до адіабатичних.

Трі-риформінг це синергетична комбінація ендотермічного  $CO_2$  риформінгу, парового риформінгу і екзотермічного парціального окислення метану в простому реакторі [1,2]:



Поняття три-риформінгу з використання димових газів було вперше запропоновано в 1999 році.

Поєднання вуглецевого риформінгу та парової конверсії дає можливість отримати синтез-газ із заданим співвідношенням  $H_2/CO$  для синтезу метанолу і Фішера-Тропша. Суміш двох процесів дозволить вирішити проблему з утворення вуглецю. Інтеграція парового

риформінгу і часткове окислення метану з  $\text{CO}_2$  риформінгом може значно зменшити або усунути завуглецювання каталізатора, таким чином збільшиться тривалість роботи каталізатора та ефективність процесу. Таким чином, запропонований процес три-риформінгу може вирішити дві важливі проблеми, які присутні в процесах.

При включенні кисню підвищиться температура процесу, що дозволить більш ефективно використовувати енергію. Три-риформінг дозволяє використовувати природний газ та димові гази з електростанцій в якості вихідної сировини. Експерименти та чисельний аналіз показують, що три-риформінг може не тільки утворювати синтез-газ  $\text{CO} + \text{H}_2$  з бажаними співвідношеннями  $\text{H}_2/\text{CO}$ , але й може виключити утворення вуглецю, що є зазвичай серйозною проблемою при  $\text{CO}_2$  риформінгу метану.

## 2. Експериментальне дослідження процесу три-риформінгу метану

Лабораторні дослідження проводились на лабораторній установці, змонтованій у відділі «Окисно-відновних процесів» на базі Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського Національної Академії Наук України.

Дослідження проводили в проточному реакторі при атмосферному тиску. Реакційну суміш пропускали крізь каталізатор. Експеримент проводився на нікелевих каталізаторах, в яких носій представляє собою синтетичний кордієрит у вигляді блоків стільникової структури. Хімічний склад кордієриту:  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$ .

В процесі експерименту, шляхом визначення ступені перетворення метану при різних температурах, було досліджено каталітичну активність різних зразків каталізаторів (табл. 1).

Таблиця 1

Каталізатори, що використовувались в експерименті

| № зразка | Склад каталізатора  |
|----------|---|
| 1        | 4,7%NiO+3,8%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /кордієрит                               |
| 2        | 5%NiO+4%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,9%Na <sub>2</sub> O/кордієрит             |
| 3        | 4,8%NiO+3,9%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,9%MgO/кордієрит                       |
| 4        | 5%NiO+4%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /кордієрит |
| 5        | 5,1%NiO+4,1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,9%CeO <sub>2</sub> /кордієрит         |

Об'ємна швидкість реактивної суміші складала 12000 год<sup>-1</sup>. При вивченні процесів окиснення метану використовували газову суміш наступного складу (% об.): 5% –  $\text{CH}_4$ , 0 ÷ 2% –  $\text{O}_2$ , 0 ÷ 9% –  $\text{H}_2\text{O}$ , 0 ÷ 6% –  $\text{CO}_2$  та Ar. Аналіз продуктів реакцій виконували на газовому хроматографі «Цвет-800».

Досліджували залежність конверсії метану і конверсії діоксиду карбону від температури, складу вихідної газової суміші, від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші.

Далі приведені експериментальні залежності для каталізатора 4 (табл. 1).

На рис. 1 приведені отримані експериментальні залежностей конверсії метану ( $X(\text{CH}_4)$ ) та конверсії діоксиду карбону ( $X(\text{CO}_2)$ ) від температури в процесі тририформінгу метану на 5%NiO+4%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит зразку каталізатора.

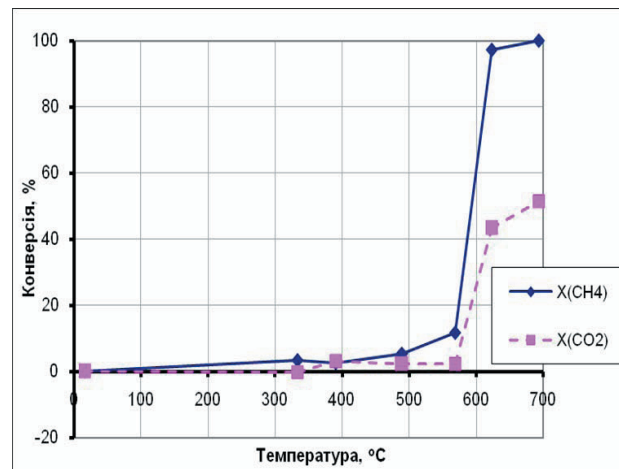


Рис. 1. Залежності конверсії метану  $X(\text{CH}_4)$  та конверсії діоксиду карбону  $X(\text{CO}_2)$  від температури в процесі три-риформінгу метану

На рис. 2 приведені експериментальні дані конверсії метану від складу вихідної газової суміші в процесі три-риформінгу метану на каталізаторі 5%NiO+4%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит.

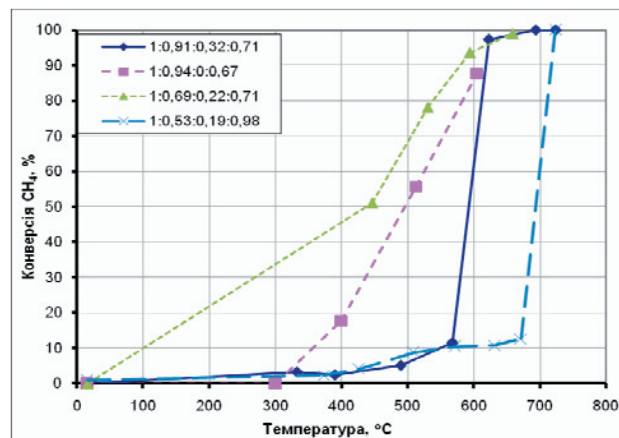


Рис. 2. Залежності конверсії метану від складу вихідної газової суміші

На рис. 3 приведені експериментальні дані конверсії метану від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші.

На рис. 4 приведені експериментальні дані для побудови залежності співвідношення  $\text{H}_2/\text{CO}$  на виході від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші.

На рис. 5 приведені експериментальні дані конверсії метану від температури для різних каталізаторів. В процесі три-риформінгу метану за наявності навіть невеликої кількості кисню (концентрація близько 1% об.) при низьких температурах 4,7%NiO+3,8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит каталізатор є малоактивним (рис. 5).

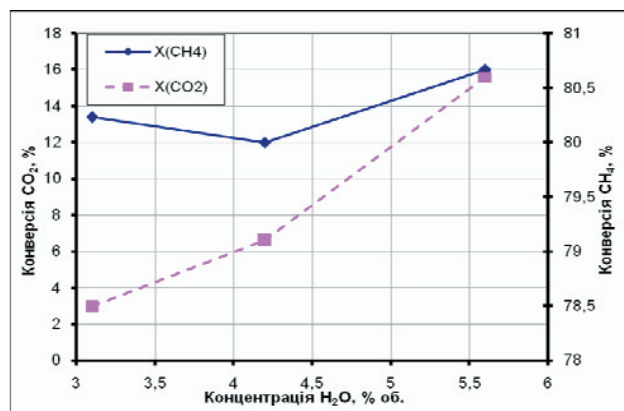


Рис. 3. Залежності конверсії метану та діоксиду карбону від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші при 6,05% об. CH<sub>4</sub>; 3,74% об. CO<sub>2</sub>; 1,36% об. O<sub>2</sub>, T=558°C

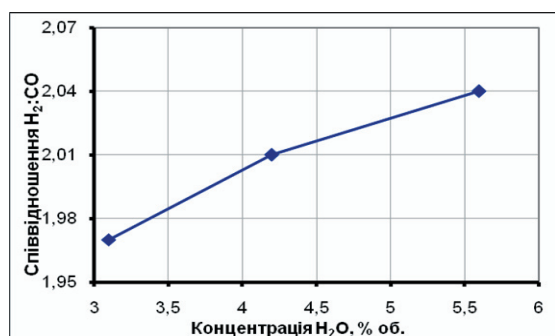


Рис. 4. Залежність співвідношення H<sub>2</sub>:CO від концентрації водяної пари в вихідній газовій суміші а при 6,05% об. CH<sub>4</sub>; 3,74% об. CO<sub>2</sub>; 1,36% об. O<sub>2</sub>, T=558°C

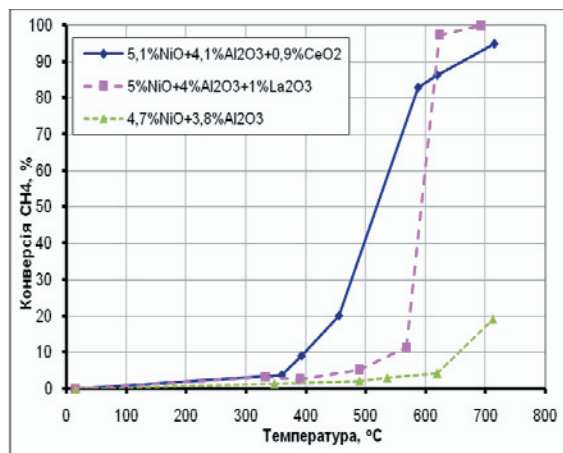


Рис. 5. Залежності конверсії метану від температури для різних каталізаторів

Експериментальні дослідження показали, що максимальна конверсія метану склала 19,8% при температурі 712°C. Падіння активності каталізатора можна пов'язати з окисненням металічного нікелю, при якому відбувається дисоціативна адсорбція метану. Додавання водяної пари сприяє росту конверсії метану та профілактиці завуглецювання поверхні каталізатора. Тому для стабільної роботи каталізатора та досягнення високих степенів перетворення метану необхідно

звести до мінімуму концентрацію кисню в вихідній газовій суміші. Зменшення концентрації кисню в вихідній газовій суміші сприяє підвищенню концентрації водню на виході та підвищенню селективності по H<sub>2</sub>. При на дуже високих температурах (>720°C) каталізатор працює нестабільно, що може бути пов'язано з протіканням реакції крекінгу метану.

Дослідження процесу на La-вмісному каталізаторі показали, що при зростанні концентрації кисню в реакційній суміші від 0 до 1,92% об. зростала конверсія метану від 87 до 100%, та конверсія CO<sub>2</sub> – від 45,9 до 51,4%. Зміна концентрації водяної пари практично не впливала на конверсію метану. При сумарному надлишку окисників 20% відносно стехіометричної суми каталізатор проявляє високу активність і концентрації реагентів близькі до рівноважних. Збільшення співвідношення CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> та відсутність кисню у вихідній газовій суміші сприяють зниженню температури запалювання каталізатору.

Як показали дослідження різних зразків каталізаторів, найкращим є 5%NiO + 4%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит каталізатор, оскільки в процесі три-риформінгу метану на ньому досягалася практично 100% конверсія метану, він достатньо стабільно працював протягом 6 годин (конверсія метану коливалася в межах 88 – 89%), при достатньому вмісті CO<sub>2</sub> в суміші каталізатор починає працювати при температурі 300°C.

Створення математичної моделі дозволить визнати склад синтез-газу в умовах при яких неможливо було провести експериментальне дослідження за рядом причин.

### 3. Кінетика процесу

Кінетика процесу три-риформінгу основана на законі:

$$r(i) = A \exp\left(\frac{-E_{app,i}}{RT}\right) (P_{CO_2})^{\alpha,i} (P_{H_2O})^{\beta,i} \quad (1)$$

де  $i$  – CH<sub>4</sub> чи CO<sub>2</sub>;  $r(i)$  – швидкість перетворення;  $(\alpha,i)$ ,  $(\beta,i)$  – порядок реакцій.

Рівняння кінетики може включати в себе елементи, які містять парціальні тиски CH<sub>4</sub> та O<sub>2</sub>. В нашому випадку прийmemo парціальні тиски константами і будемо знаходити тільки CO<sub>2</sub>.

Суть моделювання процесу три-риформінгу полягає у розрахунку рівноважних концентрацій компонентів K<sub>p</sub>.

За постійного тиску концентрації компонентів замінюються їх парціальними тисками і константа рівноваги має вигляд

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}} \quad (2)$$

де  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  та  $\Delta S^0$  – зміна стандартної енергії Гібса, ентальпії і ентропії реакції.

В логарифмічних координатах формула (2) для обчислення K<sub>p</sub> має вигляд:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

Величини термодинамічних параметрів реакцій ( $\Delta H^\circ$  та  $\Delta S^\circ$ ) розраховують на підставі довідникових значень ентальпії утворення і ентропії окремих сполук відповідно до стехіометричного рівняння реакції. Знання термодинамічних параметрів реакцій дозволяє розрахувати рівноважні концентрації всіх речовин, які в такій реакції приймають участь.

Залежність ентальпії реакції від температури виражається законом Кірхгофа

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (4)$$

а ентропія реакції – відомим термодинамічним рівнянням

$$\Delta S_T^\circ = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5)$$

де  $\Delta C_p$  – зміна теплоємності в результаті реакції.

В обмеженому інтервалі температур теплоємність можна представити в вигляді

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (6)$$

де  $a$ ,  $b$  і  $c$  – емпіричні константи.

Відповідно, для хімічної реакції можна записати:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (7)$$

Підстановка (7) у рівняння (4) і (5) та інтегрування отриманих виразів призводить до отримання рівнянь:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 \quad (8)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta a \cdot \ln T + \Delta bT + \frac{\Delta c}{2}T^2 + I' \quad (9)$$

де  $I'$  – стала інтегрування.

Підстановка (8) і (9) в (3) дає:

$$\begin{aligned} \ln K_p = & -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} - \frac{\Delta a}{R} - \frac{\Delta b}{2R}T - \frac{\Delta c}{3R}T^2 + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{R}T + \\ & + \frac{\Delta c}{2R}T^2 + I' = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + \\ & + \left(-\frac{\Delta a}{R} + I'\right) = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I \end{aligned} \quad (10)$$

де

$$I = -\frac{\Delta a}{R} + I' \quad (11)$$

тобто

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I \quad (12)$$

Для числового розрахунку константи рівноваги потрібно знати значення сталих  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta H_0^\circ$  і  $I$  в рівнянні (12) [31, 32].

#### 4. Математична модель кінетики процесу

Процес три-риформінгу метану включає в себе основні реакції (R1 – R4) та побічні реакції (R5 – R11):



Кінетика цих реакцій описується наступними кінетичними рівняннями:

$$r_1 = k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} - \frac{k_-}{K_{p1}} p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^2$$

$$r_2 = k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_-}{K_{p2}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3$$

$$r_3 = k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{k_-}{K_{p3}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2$$

$$r_4 = k_+ p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}^2 - \frac{k_-}{K_{p4}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

$$r_5 = k_+ p_{\text{CH}_4} - \frac{k_-}{K_{p5}} p_{\text{C}} p_{\text{H}_2}^2$$

$$r_6 = k_+ p_{\text{CO}}^2 - \frac{k_-}{K_{p6}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{C}}$$

$$r_7 = k_+ p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2} - \frac{k_-}{K_{p7}} p_{\text{CO}_2}^2$$

$$r_8 = k_+ p_{\text{C}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_-}{K_{p8}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}$$

$$r_9 = k_+ p_{\text{C}} p_{\text{O}_2} - \frac{k_-}{K_{p9}} p_{\text{CO}_2}$$

$$r_{10} = k_+ p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_-}{K_{p10}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}$$

$$r_{11} = k_+ p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2} - \frac{k_-}{K_{p11}} p_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

де  $k_+$  – константа швидкості прямої реакції;  $K_{pi}$  – константи рівноваги реакцій R1 – R11.

Зміна концентрацій компонентів реакційної суміші залежно від часу описується наступною системою диференціальних рівнянь:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_{CH_4}}{dt} &= -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 \\ \frac{dC_{CO_2}}{dt} &= -2r_1 + r_4 + r_6 + 2r_7 + r_9 + r_{10} \\ \frac{dC_{CO}}{dt} &= 2r_1 + r_2 + r_3 - 2r_6 - 2r_7 + r_8 - r_{10} \\ \frac{dC_{H_2}}{dt} &= 2r_1 + 3r_2 + 2r_3 + 2r_5 + r_8 + r_{10} - 2r_{11} \\ \frac{dC_{H_2O}}{dt} &= -r_2 + 2r_4 - r_8 - r_{10} + 2r_{11} \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} &= \frac{1}{2}r_3 - 2r_4 - r_7 - r_9 - r_{11} \\ \frac{dC_C}{dt} &= r_5 + r_6 - r_8 - r_9 \\ \frac{dC}{dt} &= \sum \frac{dC_i}{dt} = r_1 + 2r_2 + \frac{3}{2}r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11} \end{aligned} \right.$$

з початковими умовами  $C(0) = C_0$ .

Зазначимо, що  $C_i = C \cdot m_i = C \cdot P_i / P$  де  $P$  – загальний тиск;  $m_i$  та  $P_i$  – мольні частки та парціальний тиск компонентів, відповідно;  $C$  – загальна концентрація компонентів в суміші.

Тоді з урахуванням таких співвідношень отримуємо для  $P = \text{const}$ :

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= \frac{d(C \cdot P_i)}{dt} \cdot \frac{1}{P} = \frac{P_i}{P} \cdot \frac{dC}{dt} + \frac{C}{P} \cdot \frac{dP_i}{dt} = \\ &= \frac{P_i}{P} \cdot (r_1 + 2r_2 + \frac{3}{2}r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11}) + \frac{C}{P} \cdot \frac{dP_i}{dt} \end{aligned}$$

Звідки:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{P}{C} \cdot \frac{dC_i}{dt} + \frac{P_i}{C} \cdot r_1 + 2r_2 + \frac{3}{2}r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11}$$

В результаті отримуємо наступну систему диференціальних рівнянь:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dP_{CH_4}}{dt} &= \frac{P(-r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5) - P_{CH_4}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{CO_2}}{dt} &= \frac{P(-2r_1 + r_4 + r_6 + 2r_7 + r_9 + r_{10}) - P_{CO_2}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{CO}}{dt} &= \frac{P(2r_1 + r_2 + r_3 - 2r_6 - 2r_7 + r_8 - r_{10}) - P_{CO}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{H_2}}{dt} &= \frac{P(2r_1 + 3r_2 + 2r_3 + 2r_5 + r_8 + r_{10} - 2r_{11}) - P_{H_2}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{H_2O}}{dt} &= \frac{P(-r_2 + 2r_4 - r_8 - r_{10} + 2r_{11}) - P_{H_2O}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_{O_2}}{dt} &= \frac{P(1/2r_3 - 2r_4 - r_7 - r_9 - r_{11}) - P_{O_2}(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dP_C}{dt} &= \frac{P(r_5 + r_6 - r_8 - r_9) - P_C(r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11})}{C} \\ \frac{dC}{dt} &= r_1 + 2r_2 + 1.5r_3 + 2r_5 - r_7 - r_9 - r_{11} \end{aligned} \right.$$

Початкові умови:

$$P_i(0) = P_0, \quad C(0) = C_0$$

У такій системі величина  $t$  у фізичному сенсі є часом перебування реакційної суміші всередині проточного реактора. Рішення системи диференціальних рівнянь дає залежності парціального тиску компонентів реакційної суміші від часу її перебування в реакторі.

Залежності констант рівноваги для реакцій (R1 – R1) отримують згідно виразу (11):

$$\ln K_{p1} = -\frac{28410,55}{T} + 9,4168 \ln T - 0,0076T - 9,7 \cdot 10^{-7} T^2 - 25,7549$$

$$\ln K_{p2} = -\frac{22865,11}{T} + 8,8905 \ln T - 0,0051T - 3,76 \cdot 10^{-7} T^2 - 30,0309$$

$$\ln K_{p3} = \frac{5713,99}{T} + 7,5202 \ln T - 0,0051T - 4,83 \cdot 10^{-7} T^2 - 25,9732$$

$$\ln K_{p4} = \frac{96996,70}{T} + 2,8831 \ln T - 0,0025T - 2,08 \cdot 10^{-7} T^2 - 18,0755$$

$$\ln K_{p5} = -\frac{93439,24}{T} + 8,1584 \ln T - 0,0047T - 3,48 \cdot 10^{-7} T^2 - 23,1603$$

$$\ln K_{p6} = -\frac{65028,72}{T} - 1,2548 \ln T + 0,0029T + 6,22 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,5946$$

$$\ln K_{p7} = \frac{68249,06}{T} - 3,7932 \ln T + 0,0051T + 9,75 \cdot 10^{-7} T^2 - 0,4362$$

$$\ln K_{p8} = \frac{70574,16}{T} + 0,7321 \ln T - 0,0004T - 2,81 \cdot 10^{-8} T^2 - 6,8706$$

$$\ln K_{p9} = \frac{133277,78}{T} - 2,5348 \ln T + 0,0022T + 3,53 \cdot 10^{-7} T^2 - 3,0309$$

$$\ln K_{p10} = \frac{5545,44}{T} - 0,5263 \ln T + 0,0025T + 5,94 \cdot 10^{-7} T^2 - 4,2759$$

$$\ln K_{p11} = \frac{57158,17}{T} - 2,7406 \ln T + 7,85 \cdot 10^{-5} T - 2,14 \cdot 10^{-7} T^2 + 8,1158$$

Розроблена математична модель дозволяє отримати склад суміші при рівноважному процесі три-риформінгу метану.

Розрахунок кількості теплоти на вході і на виході з реактору дозволяє визначити умови зміну теплоти в



процесі автотермічного три-риформінгу та температури на виході з реактору.

Використання моделі дозволяє визначити зміну концентрації компонентів на виході з реактору, ступінь перетворення  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та константи рівноваги.

Для автоматизації розрахунків був створений програмний модуль «Три-риформінг метану» в середовищі VBA.

Розроблений програмний модуль дозволяє за початковим складом газової суміші визначити константи рівноваги реакцій, побудувати залежності  $\ln K_p$  від температури, розрахувати склад синтез-газу отриманого три-риформінгом метану, ступінь перетворення  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$ , побудувати графічні залежності ступені перетворення метану від температури для експериментальних та даних отриманих за математичною моделлю та кількість теплоти на виході і температурі суміші на виході з реактору та побудувати відповідні графічні залежності.

На рис. 6-9 показано порівняння експериментальних даних та даних, які були отримані за допомогою програмного модуля.

На рис. 6-7 приведена залежність конверсії метану  $x(\text{CH}_4)$  від температури при різних співвідношеннях  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  для розрахованих значень та отриманих експериментальним шляхом.

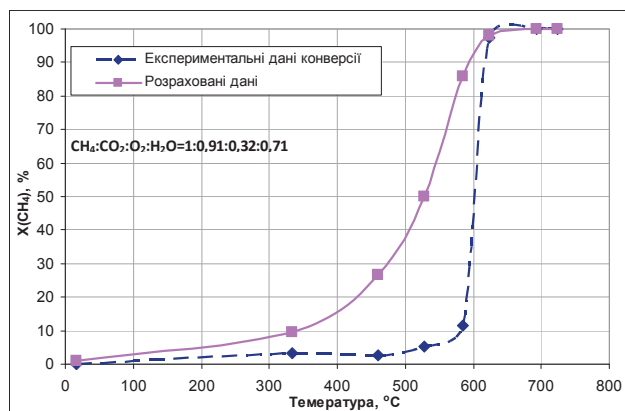


Рис. 6. Залежності конверсії метану від температури  $\text{CH}_4$ :  
 $\text{CO}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:0,91:0,32:0,71$

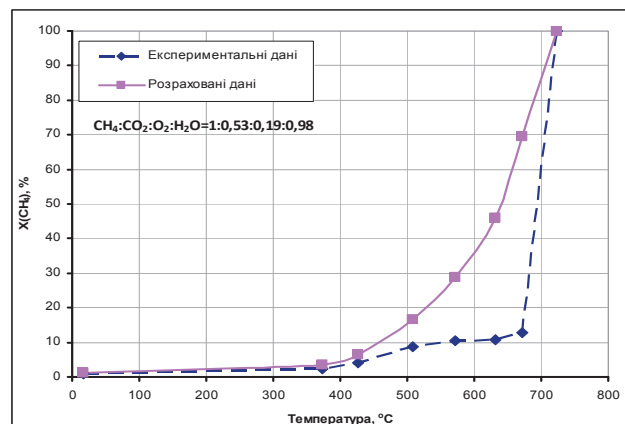


Рис. 7. Залежності конверсії метану від температури  $\text{CH}_4$ :  
 $\text{CO}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:0,53:0,19:0,98$

На рис. 8 представлена графічна залежність зміни концентрації компонентів в синтез-газі з часом, враховуючи, що в суміші міститься 90% інертного газу.

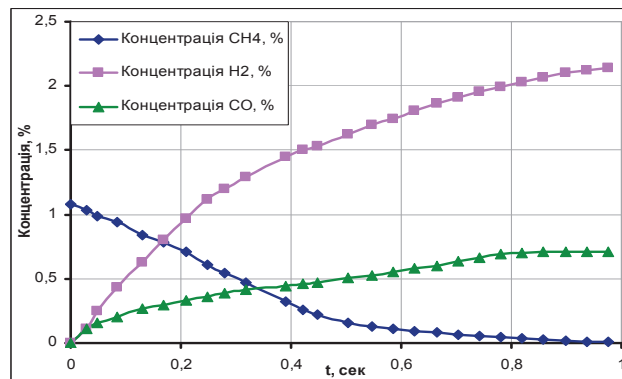


Рис. 8. Залежність концентрації компонентів  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  та  $\text{CO}$  від часу контакту

На рис. 9 представлені залежності конверсії метану та діоксиду вуглецю від температури (експериментальні та розраховані значення).

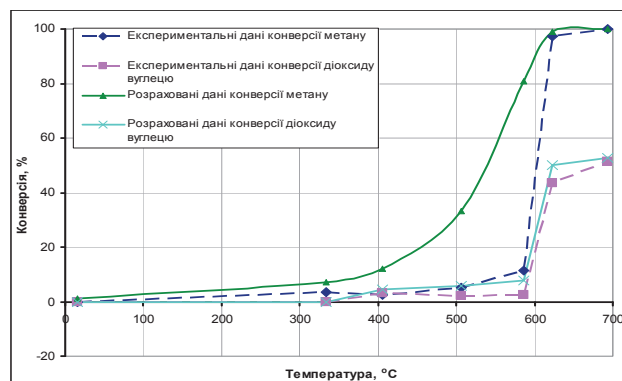


Рис. 9. Залежності конверсії метану та діоксиду вуглецю від температури (експериментальні та розраховані значення)

Отримані розрахункові значення дають деяку похибку, що можливо пов'язано з тим, що ми не враховуємо тип каталізатора. Але незважаючи на це, для отримання даних щодо ступені перетворення компонентів в синтез-газ та зміни концентрації розроблена математична модель буде використовуватися, тому що не завжди можливо отримати експериментальні дані.

## Висновки

Проведені експериментальні дослідження процесу три-риформінгу на різних каталізаторах. Розроблена математична модель кінетики три-риформінгу метану для каталітичних систем у реакторі інтегрального проточного типу, яка дозволяє оцінювати вплив факторів (тиску, температури, концентрації компонентів) на процес та порівнювати експериментальні результати роботи з метою впливу різних факторів на активність та селективність процесу.

## Література

1. Chunshan S. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios [Текст] / Chunshan S., Wei P. - Catalysis Today, 2004. – p. 128-131.
2. Ткаченко, А. Моделирование процесса каталитического три-риформинга метана [Текст] / Ткаченко А., Безносик Ю. - Перша міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та хімічні технології 2010» (CCT-2010). 25 – 27 листопада 2010. – Львів, 2010. – с.196 – 197.
3. Ткаченко, А. Експериментальні дослідження та моделювання автотермічного процесу три-риформингу [Текст] / Ткаченко А., Безносик Ю. - Друга міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та хімічні технології 2011» (CCT-2011). 24 – 26 листопада 2011. – Львів, 2011. – с.184 – 187.

УДК 536.24: 621.438

# S-ФУНКЦИИ В ПОСТРОЕНИИ КОНСЕРВАТИВНЫХ СТРУКТУР РЕШЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАТНЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

**А.П. Слесаренко**

Доктор физико-математических наук, профессор,  
ведущий научный сотрудник, лауреат Государственной  
премии Украины

Отдел моделирования и идентификации тепловых  
процессов

Институт проблем машиностроения А.М. Подгорного  
НАН Украины

ул. Дм. Пожарского, 2/10, г. Харьков, Украина, 61046

Контактный тел.: 096-386-30-22

*Пропонується нова методологія побудови регіональних консервативних аналітичних структур розв'язку геометричних зворотних крайових задач*

*Ключові слова: S-функції, геометричні зворотні задачі, структура рішення*

*Предлагается новая методология построения региональных консервативных аналитических структур решения геометрических обратных краевых задач*

*Ключевые слова: S-функции, геометрические обратные задачи, структура решения*

*A new methodology to construct the regional conservative analytical solutions of geometric structures of inverse boundary value problems is proposed*

*Keywords: S-functions, geometric inverse problems, structure of the solution*

## 1. Постановка проблемы

Научные исследования, представленные в данной статье, относятся к математическому моделированию тепловых процессов в областях с границей, подлежащей определению по данным вычислительного эксперимента, а также разработке методологии аналитического описания изменяющихся во времени участков границ с помощью S-функций.

Постановка геометрических обратных задач изложена в работе [1]. К данным задачам можно добавить важные в научно-техническом отношении задачи: задачу об определении оптимального профиля ребер радиатора с максимальной скоростью теплопередачи от поверхности ребра к газу, и задачу по поиску наилучшей формы твердого тела, движущегося в жидкости, создающего наименьшее сопро-

тивление потока. Последняя задача была поставлена Ньютоном [2].

Можно поставить сотни и тысячи геометрических обратных краевых задач, представляющих как самостоятельный научный, так и технический интерес. Но при решении всех этих задач численными методами происходит часто такая нелинейная «суперпозиция» погрешностей, связанная с погрешностью аппроксимации искомой границы области и с заданными на ней граничными условиями, что получаются или большие погрешности конечного результата, или «развал» вычислительного процесса. Метод R-функций делает структуры решения краевых задач нефизичными во внутренних точках области из-за аналитического продолжения граничных условий внутрь области, а также нефизичными в окрестностях острых углов и ребер.